ÜBER
EINIGE NEUE DERIVATE DER TRICHLORESSIGSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE MIT GENEHMIGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT HIESIGER UNIVERSITÄT

BEHUFS ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

MONTAG, DEN 17. JUNI 1878, VORM. 9 UHR

IN DER AULA LEOPOLDINA

GEGEN DIE HERREN OPPONENTEN

DR. CARL SCHUMANN, REALSCHULLEHRER.
DR. WILHELM MÖSLINGER, CHEMIKER.
EUGEN SCHUMACHER, CAND. PHIL.

ACAD. LEOPOLDINA BIBL.

ÖFFENTLICH VERTHEIDIGEN WIRD

PAUL HOFFERICHTER.

BRESLAU, 1878.
BRESLAUER GENOSSENSCHAFTS-BUCHDRUCKEREI, EINGETR. GENOSSENSCH.

SEINEN

THEUREN INNIG GELIEBTEN ELTERN

IN GRÖSSTER DANKBARKEIT UND VEREHRUNG

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543119_0077

Die vorliegende Arbeit wurde im königl. Universitäts-Laboratorium des Herrn Geh.-Rath Löwig ausgeführt. — Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Geh.-Rath Löwig für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mir stets mit seinem Rathe zur Seite stand und mit der er mir einen Theil des zur Arbeit erforderlichen Materials aus den Mitteln seines Institutes zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank ausspreche. — Ebenso bin ich Herrn Professor Dr. v. Richter, unter dessen specieller Leitung ich die nachstehenden Untersuchungen anstellte nnd durch welchen mir die vielseitigste Anregung und Anleitung bezüglich meines Fachstudiums zu Theil wurde, zum wärmsten Danke verpflichtet. — —

Einleitung.

Von den Derivaten der Trichloressigsäure waren es besonders das Cyanid und das freie Säureradical, auf welche ich in dieser Arbeit meine Aufmerksamkeit gerichtet habe.

Es handelte sich einerseits um die Ueberführung des Cyanides $C_2 Cl_3 O . CN$ in die entsprechende Ketonsäure $C_2 Cl_3 O . COOH$, andererseits sollten Versuche zur Synthese des freien Säureradicals $\left.\begin{matrix} C_2 Cl_3 O \\ C_2 Cl_3 O \end{matrix}\right\}$ angestellt werden.

Beide Körper bieten in theoretischer Beziehung ein bedeutendes Interesse. Die erste der beiden Verbindungen $C_2 Cl_3 O . COOH$, welche als Trichloracetylcarbonsäure oder Trichlormethylacetonsäure zu bezeichnen wäre, gehört zu den sogenannten Ketonsäuren, deren Darstellung und Verhalten in neuerer Zeit wie auch schon früher die Chemiker vielfach beschäftigt hat.

Der zweite Körper $\left.\begin{matrix} C_2 Cl_3 O \\ C_2 Cl_3 O \end{matrix}\right\}$ ist ein Repräsentant der freien Säureradicale, deren Existenz bis jetzt noch nicht sicher gestellt wurde.

In Betreff der Säurecyanide liess man sich durch die Analogien mit den Alkoholcyaniden leiten. — Bekanntlich werden die letzteren durch die Einwirkung der Alkalien, so wie auch schon durch Wasser, in der Weise zersetzt, dass der Stickstoff in der Form von Ammoniak austritt und eine Säure mit demselben Kohlenstoff-Gehalt gebildet wird, z. B.:

$$C_2 H_5 . CN + 2 H_2 O = C_2 H_5 . COOH + H_3 N$$

Aethylcyanid — Aethylcarbonsäure

In ähnlicher Weise glaubte man die Säurecyanide durch Behandlung mit Alkalien in die entsprechenden Carboxylderivate, welche man Ketonsäuren genannt hat, überführen zu können, z. B.:

$$C_2H_3O.CN + 2H_2O = C_2H_3O.COOH + H_3N$$

Acetylcyanid — Acetylcarbonsäure

Es ergiebt sich indessen aus den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen, dass die Reaktion ganz anders verläuft. — Die Säurecyanide spalten nämlich bei der Behandlung mit Alkalien oder mit Wasser die Cyan-Gruppe ab, welche als Cyankalium, resp. als Blausäure austritt, und regeneriren die ursprüngliche Säure, z. B.:

$$C_2H_3O.CN + H_2O = C_2H_3OOH. + HCN$$

Acetylcyanid — Essigsäure — Blausäure

Die Bildung der erwarteten Ketonsäuren konnte dagegen nicht beobachtet werden. — — Welches ist nun die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens der Alkoholcyanide und der Säurecyanide? Wie wir wissen geben die Alkoholradicale und die Säureradicale eine Reihe ganz analoger Derivate, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$CH_3.J$ Methyljodid	$C_2H_3O.J$ Acetyljodid
$CH_3.OH$ Methylalkohol	$C_2H_3O.OH$ Essigsäure
$CH_3.NH_2$ Methylamin	$C_2H_3O.NH_2$ Acetamid
$CH_3.SH$ Methylmercaptan	$C_2H_3O.SH$ Thiacetsäure
$CH_3.CN$ Methylcyanid	$C_2H_3O.CN$ Acetylcyanid

etc. etc. — — Demnach konnte man erwarten, dass sich diese Analogie auch auf die Carboxyl-Derivate der Säureradicale ausdehnen lassen werde; wie schon erwähnt, gelang es indessen nicht, die hypothetischen Ketonsäuren (das sind die Carboxylderivate der Säureradicale) darzustellen. Eine Erklärung hierfür finden wir in der Betrachtung der Constitution dieser Verbindungen. — Es handelt sich bei den in Rede stehenden Ketonsäuren um die Bindung zweier Carbonyl-Gruppen CO-CO z. B.:

$$C_2H_3O.CO_2H = CH_3.CO.CO.OH$$

V. v. Richter stellt in einer Arbeit über Ketonsäuren[1]) den Satz auf, dass von den Verbindungen, in denen eine directe Bindung zweier Carbonyl-Gruppen anzunehmen ist, nur solche bekannt seien, in denen beide Carbonyle mit negativen Gruppen von Ele-

[1]) Berichte d. deut. chem. Gesellsch. 1877 pag. 679.

menten vereinigt sind; es spreche für diesen Satz die Existenz folgender Verbindungen:

CO. OH	CO. Cl.	CO. CN	CO. OH
|	|	|	|
CO.OH	CO. O. $C_2 H_5$	CO. O. $C_2 H_5$	CO
			|
			CO. OH

Oxalsäure Chloroxalsäureäther Cyanoxalsäureäther Mesoxalsäure

während Verbindungen, in denen das eine oder beide Carbonyle mit positiven Gruppen verbunden sind — wie z. B. in den besprochenen Ketonsäuren — nicht bekannt seien. —

Die einzige Verbindung, welche dieser Auffassung entgegenzustehen schien, war die Brenztraubensäure, der man gewöhnlich die rationelle Formel $CH_3.CO.COOH$ zuertheilte. Neuere Untersuchungen haben es indessen fraglich gemacht, ob der Brenztraubensäure in der That die angegebene Constitution zukommt. — Dagegen war dem negativen Charakter der Phenylgruppe gemäss die Existenz der Phenylketonsäure $C_6H_5.CO.COOH$ vorauszusehen, und in der That ist diese Verbindung in der neuesten Zeit dargestellt worden. — Auch in der hypothetischen Verbindung $CCl_3.CO.COOH$, d. i. die dem Cyanid der Trichloressigsäure entsprechende Ketonsäure, sind beide Carbonyle mit negativen Gruppen verbunden, und schien mithin die Existenz dieser Verbindung wahrscheinlich zu sein. — Durch Rückwärts-Substitution der Chlor-Atome dieser Körpers durch Wasserstoff würde gezeigt werden können, ob die Brenztraubensäure in der That als Methylketonsäure $CH_3.CO.COOH$ aufzufassen ist. —

Die Verbindung $CCl_3.CO.COOH$ bietet demnach einmal als Repräsentant der besprochenen Ketonsäuren und sodann zur Entscheidung der Frage über die Constitution der Brenztraubensäure ein wesentliches Interesse.

Ein ganz ähnlicher Fall stellt sich bei den freien Säureradicalen dar; auch in diesen Verbindungen muss eine directe Bindung zweier Carbonyl-Gruppen CO. CO angenommen werden, wie z. B. im Diacetyl:

$$(C_2H_3O)_2 = CH_3CO.CO\,CH_3.$$

Bis jetzt ist nur ein einziger Körper bekannt, der als ein solches Säureradical angesehen wird. Es ist dies das sogenannte Benzil, welches seinen Reaktionen nach als Dibenzoyl aufzufassen

ist, obwohl es synthetisch bis jetzt nicht dargestellt werden konnte.

$$(C_7H_5O)_2 = C_6H_5CO.CO.C_6H_5$$

Benzil = Dibenzoyl.

Ueber die Radicale der Fettsäuren sind, wie im geschichtlichen Theile gezeigt werden soll, nur sehr unvollständige und grösstentheils widersprechende Angaben zu finden, so dass die Existenz dieser Verbindungen noch zweifelhaft erscheint. Beide Thatsachen finden in dem oben aufgestellten Satze ihre Erklärung: Die Existenz des Dibenzoyles $\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$ und die Nichtexistenz der Radicale der Fettsäuren, wie z. B. des Diacetyls $\begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ CH_3.CO \end{matrix}$ würde gleichfalls für die angeführte Bedingung der Bindung zweier Carbonyl-Gruppen sprechen. — Andrerseits konnte man nach diesem Satze der Existenzfähigkeit der Verbindung $\begin{matrix} CCl_3.CO \\ | \\ CCl_3.CO \end{matrix}$, in welcher beide Carbonyle mit der negativen Gruppe CCl_3 verbunden sind, eine gewisse Wahrscheinlichkeit zusprechen. Die Verbindung $\begin{matrix} CCl_3.CO \\ | \\ CCl_3.CO \end{matrix}$ stellt das freie Radical der Trichloressigsäure dar.

Ich will im Nachfolgenden eine kurze Zusammenstellung der Untersuchungen geben, welche über Säurecyanide und Ketonsäuren sowie über die freien Säureradicale bis nun veröffentlicht wurden, und dann die Versuche mittheilen, welche ich einerseits zur Darstellung des Trichloracetylcyanides und seiner Ueberführung in die entsprechende Ketonsäure und andrerseits zur Synthese des Radicals der Trichloressigsäure anstellte.

I. Theil: Versuche zur Synthese des Trichloracetylcyanides und Ueberführung desselben in die entsprechende Ketonsäure.

Historisches.

Die erste Mittheilung über organische Säurecyanide findet sich in der berühmten Arbeit »Untersuchungen über das Radical der Benzoësäure, von Wöhler und Liebig.»[1]) Die beiden Forscher stellten durch Destillation von Benzoylchlorid über Quecksilbercyanid das Benzoylcyanid dar und beschreiben dasselbe als eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser schnell in Benzoësäure und Blausäure umsetzt. — Eine weitere, kurze Notiz giebt Kolbe[2]) über das von H. Strecker studirte Verhalten des Cyanbenzoyls bei seiner Behandlung mit Kalilauge. Die Vermuthung, dass hierbei neben Benzoësäure und Cyankalium auch eine Säure von der Formel $C_6H_5.CO.CO_2H$, also die dem Cyanbenzoyl entsprechende Ketonsäure gebildet werde, bestätigte sich nicht; vielmehr ergab sich, dass Benzoësäure und Cyankalium die einzigen Reaktionsprodukte zwischen Cyanbenzoyl und Kalilauge seien. Strecker fand bei dieser Gelegenheit das dem flüssigen isomere feste, bei 31° schmelzende Benzoylcyanid. — —

Von grossem Interesse ist eine Reihe von Untersuchungen über organische Säurecyanide von Hübner. — Derselbe stellte zunächst durch Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre das Acetylcyanid[3]) dar, eine bei 93° siedende, heftig riechende Substanz, die sich mit Wasser in Blausäure und Essigsäure zerlegt. An der Luft verwandelt sich das Acetylcyanid in in Wasser lösliche Krystalle; mit festem Kalihydrat oder mit

[1]) Annalen d. Chemie Bd. III. pag. 267.
[2]) Annalen d. Chemie Bd. 90. pag. 62.
[3]) Annalen d. Chemie Bd. 120. pag. 334.

Natrium behandelt, geht es in ein in Wasser unlösliches Oel über, welches leicht zu einem festen, krystallinischen Körper erstarrt. Derselbe besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das flüssige Acetylcyanid, schmilzt bei 69°, siedet bei 208—209°[1]) und giebt mit Kalilauge gekocht Ammoniak.

Ein schlagendes Beispiel für das verschiedene Verhalten der CN-Gruppe, je nachdem dieselbe an Alkoholradicale oder an Säureradicale gebunden ist, liefert Hübner in der von ihm studirten Zersetzungsweise zweier isomerer Verbindungen, dem Cyanacetylbromide und dem Bromacetylcyanide.[2]) Durch Einwirkung von Cyansilber auf Bromessigsäurebromid erhielt Hübner zwei weisse, feste Körper von der empirischen Formel C_3H_2NOBr., die sich durch ihr Verhalten gegen Alkalien wesentlich unterschieden. — Die eine der beiden Verbindungen gab mit Kalilauge gekocht neben Bromammonium und Bromkalium Cyanessigsäure und Malonsäure und ist demnach als Cyanessigsäurebromid aufzufassen $CH_2.CNCO.Br$, die andere dagegen zerfiel mit Kalilauge behandelt in Blausäure und Bromessigsäure, resp. Glycolsäure und erscheint daher als Bromessigsäurecyanid $CH_2.Br.CO.CN$.

Hübner hat ferner in Gemeinschaft mit D. Cunze durch Einwirkung von Cyansilber auf Chlorvaleryl auch ein Valeriansäurecyanid[3]) dargestellt. Auch diese Verbindung erleidet durch Wasser und Alkalien dieselbe Zersetzung, wie die bereits genannten Cyanide; sie zerfällt in Blausäure und Valeriansäure. Endlich hat Hübner noch versucht, durch Einwirkung von Cyansilber auf Bromessigsäurebromid oder auf Bromessigsäurecyanid das Dicyanid der Glycolsäure darzustellen, was jedoch nicht gelang; ebenso war eine Einführung der Cyan-Gruppe in den Chlormilchsäureäther und in Bernsteinsäurechlorid nicht möglich.

In der neuesten Zeit sind die Versuche, von dem Benzoylcyanide, welches von den genannten Cyanverbindungen am leichtesten in grösserer Menge zu erhalten ist, zu der ihm entsprechenden Ketonsäure zu gelangen, von verschiedenen Seiten wieder in An-

---

[1]) Annalen d. Chemie Bd. 124. pag. 318, Anmerkung,
[2]) Annalen d. Chemie Bd. 124. pag. 321 und Bd. 131. pag. 66.
[3]) Annalen d. Chemie Band 131. pag. 74.

griff genommen worden. Bereits 1876 haben Hübner und Buchka[1]) eine Untersuchung über eine Säure aus Cyanbenzoyl erwähnt, über welche sie im vorigen Jahre[2]) ausführlichere Mittheilung machten. Durch Behandlung von festem Benzoylcyanid mit Eisessig, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt war, erhielten sie zunächst ein Zwischenprodukt $C_{16} H_{12} N_2 O_3$ ($C_7 H_5 O. CN, C_7 H_5 O. CO. NH_2$) und aus diesem eine bei 111° schmelzende Säure, welche sie Phenoxylsäure nennen und als Benzoylketonsäure $C_6 H_5. CO. COOH$ betrachten. Genauer studirt ist die Einwirkung der Salzsäure auf das Benzoylcyanid von L. Claisen[3]). Derselbe erhielt durch Einwirkung concentrirter Salzsäure von 1.20 spec. Gew. auf Benzoylcyanid bei gewöhnlicher Temperatur gleichfalls eine Säure von der Formel $C_8 H_6 O_3$, d. i. die der gesuchten Säure $C_6 H_5. CO. COOH$, welche er Phenylglyoxalsäure nennt. Seine ausführlichen Mittheilungen über diese Säure weichen indessen wesentlich von denen von Hübner und Buchka ab. So schmilzt die Claisen'sche Säure bei 60—63° während die Phenoxylsäure ihren Schmelzpunkt bei 111° haben soll. Mit Natriumamalgam behandelt geht die Phenylglyoxalsäure in Mandelsäure, mit Jodwasserstoff in Alphatoluilsäure über. Als Zwischenprodukte ihrer Bildung aus dem Benzoylcyanide erhielt Claisen 3 isomere Amide ($C_6 H_5. CO. CO. NH_2$) der neuen Säure. Es geht aus den Claisen'schen Untersuchungen hervor, dass die von ihm gefundene Säure wohlcharakterisirt und jedenfalls nicht mit der von Hübner und Buchka gefundenen identisch ist. Aus den von diesen Autoren gemachten Angaben und der Zersetzungsweise der Phenylglyoxalsäure schöpft Claisen die Vermuthung, dass die von Hübner und Buchka dargestellte Säure mit der Mandelsäure identisch sei. Andererseits lassen die von Claisen gefundenen Isomerie-Verhältnisse der drei Amide, obwohl dieselben sämmtlich in die Phenylglyoxalsäure übergeführt werden konnten, die Möglichkeit einer Isomerie der Phenoxylsäure und der Phenylglyoxalsäure zu.

Hoffentlich wird die von Hübner und Buchka in Aussicht gestellte ausführliche Untersuchung der von ihnen dargestellten Säure ihre Stellung zu der Phenylglyoxalsäure von Claisen bald aufklären.

[1]) Göttinger Nachr. 1876 pag. 680.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1877. pag. 479.

[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1877 pag. 429, 844 und 1663.

Eigene Untersuchungen.

I. Versuche zur Darstellung des Trichloracetylcyanides.

A. Einwirkung von Cyanmetallen auf das Chlorid der Trichloressigsäure.

1. Darstellung des Trichloracetylchlorides $CCl_3.CO.Cl$. Die ersten Versuche, welche ich zur Darstellung des Trichloracetylcyanides machte, bestanden in der Einwirkung von Cyanmetallen auf das Chlorid der Trichloressigsäure. Zur Darstellung des Trichloracetylchlorides wählte ich die von H. Gal [1]) angegebene Methode, der diesen Körper durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Trichloressigsäure erhielt. — H. Gal stellte das $CCl_3.CO.Cl$ sowohl durch Einwirkung von Phosphorchlorid als von Phosphorchlorür auf Trichloressigsäure dar; er empfiehlt jedoch Anwendung von PCl_3, weil bei der Behandlung mit PCl_5 das als Nebenprodukt entstehende Phosphoroxychlorid eine Reindarstellung des $CCl_3.CO.Cl$. wegen der Nähe der Siedepunkte der beiden Flüssigkeiten ($CCl_3.CO.Cl$ siedet bei 118° C, $POCl_3$ bei 110° C.) sehr bedeutend erschwert. —

In eine tubulirte Retorte wurden demgemäss 100 Gr. reine Trichloressigsäure (dieselbe schmolz bei 54° C. und siedete bei 195° C.) und c. 55 Gr. PCl_3 (vom Sdp. 74° C.), das ist die nach der Formelgleichung [2])

$$3\,\begin{matrix}CCl_3\\|\\COOH\end{matrix} + 2\,PCl_3 = 3\,\begin{matrix}CCl_3\\|\\CO\,Cl\end{matrix} + P_2O_3 + 3\,HCl$$

berechnete Menge, gebracht. In der Kälte findet nur sehr geringe

[1]) Compt. rend. Bd. 76. pag. 1019.

[2]) H. Gal. Compt. rend. Bd. 56. pag. 1257. Annalen der Chemie Bd. 129 pag. 53.

Einwirkung statt; beim Erwärmen der Retorte im Wasserbade auf 60—70° wird die Reaktion sehr lebhaft, es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und zugleich beginnt auf dem Boden die Ausscheidung einer weissen Kruste von phosphoriger Säure, welche beim stärkeren Erhitzen unter Ausscheidung rothen Phosphors sich weiter zersetzt. — Als die HCl-Entbindung nachliess, wurde die klare, etwas braun gefärbte, über dem rothen Bodensatz stehende Flüssigkeit abdestillirt.

Dieselbe Operation (Einwirkung von PCl_3 auf $CCl_3.COOH$) wurde noch zweimal mit je 100 Gr. $CCl_3.COOH$ und den entsprechenden Mengen PCl_3 wiederholt, die Destillate vereinigt und das Ganze sodann der fraktionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil der Flüssigkeit siedete bald constant bei 118° C. Aus 300 Gr. reiner Trichloressigsäure wurden auf diese Weise 240 Gr. reines, bei 118° C. siedendes $CCl_3.CO.Cl$ erhalten d. i. c. 75 % der berechneten, theoretischen Menge.

Die so erhaltene Flüssigkeit besass alle dem $CCl_3.CO.Cl$ zukommenden Eigenschaften; sie ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, an der Luft stark rauchendes Liquidum von unangenehmem, stechendem Geruch, welches feuchtes Lakmuspapier stark röthet. In Wasser gegossen zersetzt es sich langsam in $CCl_3.COOH$ und HCl. Mit Alkohol zersetzt es sich sehr schnell und unter starker Wärmeentwickelung.

2. Einwirkung von Cyankalium auf das Trichloracetylchlorid. Das $CCl_3.CO.Cl$ wurde zunächst in kleinen Mengen mit KCN behandelt; es wurde zu diesen, wie zu den folgenden Versuchen reines, 90—95 procentiges Cyankalium angewendet. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, und auch nach mehrstündigem Erwärmen beider Körper im Wasserbade liess sich keine Reaktion erkennen. Die Körper wurden hierauf in entsprechenden Mengen in Glasröhren gebracht, diese zugeschmolzen und dann längere Zeit im Bombenofen auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwichen geringe Menge eines brennbaren Gases, vermuthlich Cyangas. Die Röhren wurden mit einem Kühler verbunden und ihr flüssiger Inhalt abdestillirt; das Destillat besass einen durchdringenden, unangenehmen Geruch und hinterliess bei nochmaliger Destillation eine kleine Menge eines gelben, dicken Oels, dem jener widerliche Geruch anhaftete. Der grösste Theil

des Destillates ging indessen bei 118—120° über und bestand aus unverändertem $CCl_3.CO.Cl$. Auch bei wiederholten, mit grösseren Mengen des Chlorides vorgenommenen Versuchen, bei welchen die Röhren anhaltend auf 200° C. erhitzt wurden, erhielt ich nur geringe Mengen jenes stark riechenden, gelben Oeles. Dieses letztere schied, nach längerem Stehen über Schwefelsäure, kleine nadelförmige Krystalle ab, jedoch in so geringer Menge, dass von weiteren Versuchen mit Cyankalium Abstand genommen wurde.

3. Einwirkung von Cyanquecksilber auf das Trichloracetylchlorid. Weitere Versuche in derselben Richtung bestanden in der Einwirkung von Cyanquecksilber auf das $CCl_3.CO.Cl$. Auch das $Hg(CN)_2$ wirkt weder in der Kälte noch bei stundenlangem Erhitzen mit dem Chloride auf das Letztere ein. Die beiden Körper wurden daher in den entsprechenden Mengen in Röhren eingeschlossen und tagelang auf c. 150° C. erhitzt. Der Erfolg war jedoch derselbe wie bei der Behandlung des $CCl_3.CO.Cl$ mit Cyankalium: ich erhielt wiederum geringe Mengen jenes heftig riechenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Oeles und eine ebenso geringe Menge der aus demselben sich abscheidenden Krystalle.

4. Einwirkung von Cyansilber auf das Trichloracetylchlorid. Der 3. Versuch, den ich zur Darstellung des Trichloracetylcyanides aus dem $CCl_3.CO.Cl$ in Angriff nahm, war dem Hübner'schen bei der Gewinnung des Acetylcyanides ganz analog; er bestand in der Einwirkung von AgCN auf das $CCl_3.CO.Cl$. — Das AgCN wurde dargestellt durch Fällen von $AgNO_3$ mit reinem (90—95 %) K C N.[1]) Der Niederschlag von AgCN wurde sorgfältig ausgewaschen und bei 110—120° C. getrocknet. — Auch das AgCN wirkt weder in der Kälte noch bei lange Zeit fortgesetztem Erhitzen im Kolben mit aufsteigendem Kühler auf der $CCl_3.CO.Cl$ ein. Ebenso ist in zugeschmolzenen Röhren die Einwirkung der beiden Körper nur eine sehr geringe. Da jedoch bei den ersten Versuchen nach der Destillation der mehrere Tage hindurch auf 150° erhitzten Röhren im Röhrenrückstande deutlich

[1]) Bei Anwendung des gewöhnlichen Cyankaliums schwärzte sich das Cyansilber beim Trocknen stark.

geringe Mengen entstandenen Chlorsilbers nachgewiesen werden konnten und demnach eine wenn auch nur geringe Einwirkung statt gehabt haben musste, so wiederholte ich die Versuche in grösserem Maasstabe. 12 Röhren (von c. 30—40 cm. Länge) wurden mit je 12—15 Gr. $CCl_3.CO.Cl$ und den entsprechenden Mengen AgCN (AgCN meist im geringen Ueberschuss) beschickt und 3—4 Tage hindurch ununterbrochen auf 150—200° C. erhitzt. Der abdestillirte Inhalt sämmtlicher Röhren wurde vereinigt und das Ganze sodann der wiederholten Destillation unterworfen. Es wurden dadurch ca. 6—8 Gr. des schon mehrfach erwähnten, unangenehm riechenden Oeles gewonnen, das jedoch nur sehr geringe Mengen der nadelförmigen Krystalle abschied. — Der grösste Theil des Destillates ging, wie bei den vorher beschriebenen Versuchen, bei 118—120° über; er rauchte zwar stark an der Luft, wie das $CCl_3.CO.Cl$, besass aber einen bedeutend stärkeren, stechenderen Geruch und reizte besonders die Augen stark. — Zur Prüfung der Flüssigkeit wurden einige Tropfen derselben in Wasser gegossen. Es zeigte sich dabei Folgendes: Jeder ins Wasser einfallende Tropfen schied Spuren kleiner weisser Kryställchen aus, die sich am Boden des Gefässes absetzten, während sich über denselben eine bedeutende Menge eines wasserhellen dünnen Oeles ansammelte. Es fand hierbei Gas- und Wärme-Entwickelung statt. Um beide Producte näher untersuchen zu können, wurde ein grosser Theil des Destillates durch Wasser zersetzt und das dabei gebildete überstehende Oel durch Abheben von den weissen Krystallen getrennt.

Die wasserhelle, ölartige Flüssigkeit löste sich in mehr Wasser vollständig, wurde jedoch auf Zusatz von Chlornatrium zu dieser Lösung wieder ausgeschieden; bei weiterer Prüfung erwies sie sich als reine Trichloressigsäure, welche, wie der Versuch zeigte, auch aus verdünnten, wässerigen Lösungen durch NaCl als Oel abgeschieden wird.

Von dem weissen krystallinischen Körper entstanden nur sehr geringe Mengen: aus allen 12 Röhren, d. i. aus ca. 150—170 Gr. $CCl_3.CO.Cl$ erhielt ich kaum 2 Gr. dieser Substanz. Dieselbe war Cl- und N- haltig, in H_2O unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; ihr Schmelzpunkt wurde bei 140° C. beobachtet. Mit Wasser gewaschen, aus einem Gemisch von Alkohol und

Aether umkrystallisirt und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet gab die Substanz, zu 2 Chlor-Bestimmungen verwendet, folgende Werthe:

I. 0.2325 Gr. Substanz gaben mit chlorfreiem Ca O geglüht 0.5768 Gr. Ag Cl d. i. = 0.1426 Gr. Cl. = 61.36 % Cl.

II. 0.3281 Gr, Substanz gaben mit Ca O geglüht 0.8146 Gr. Ag Cl d. i. = 0.2015 Gr. Cl. = 61.4 % Cl.

Für das gesuchte Cyanid C Cl$_3$. C O. CN berechnen sich 61.74 % Cl; es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass die weissen Krystalle, die bei der Einwirkung von Ag CN auf C Cl$_3$. CO. Cl erhalten worden waren, die Zusammensetzung des Trichloracetylcyanides hatten. Ihre Darstellung war indessen mit zuviel Aufwand von Zeit und Mühe verknüpft, und ich gab daher die Versuche, das Cyanid in grösserer Menge durch Einwirkung von Ag CN auf C Cl$_3$. CO. Cl zu erhalten, auf.

Es wurde ferner noch eine Reihe von Versuchen mit Cyandoppelsalzen und dem Trichloracetylchloride angestellt. — So wurden mehrere Röhren mit den entsprechenden Mengen C Cl$_3$. CO. Cl und Kaliumsilbercyanid Ag CN, K CN und mehrere andere Röhren mit C Cl$_3$. CO. Cl und Kaliumquecksilbercyanid beschickt und dann im Bombenofen erhitzt. — Die Versuche wurden endlich noch in der Weise modificirt, dass ich die Röhren ausser mit dem Chloride und Cyanmetall noch mit einem Lösungsmittel füllte. Es wurde so im geschlossenen Rohre C Cl$_3$. CO. Cl, Ag CN und Aether, ferner C Cl$_3$. CO. Cl, Ag CN und Benzol, endlich noch Ag CN, K CN, Aether und das Chlorid erhitzt; es waren jedoch bei allen diesen Versuchen bessere Resultate, als bei der Behandlung des C Cl$_3$. CO. Cl mit Ag CN nicht zu erzielen; ich erhielt vielmehr stets nur sehr geringe Mengen jenes weissen, krystallinischen Körpers von 140° C. Schmzp.

B. Einwirkung von Cyansilber auf das Bromid der Trichloressigsäure.

Da in vielen Fällen die Bromide sich bedeutend reaktionsfähiger zeigen, als die Chloride, so gab ich die Versuche, das Trichloracetylcyanid zu erhalten, noch nicht auf, in der Hoffnung, diesen Körper durch Einwirkung von Ag CN auf Trichloracetylbromid gewinnen zu können.

1. Darstellung des Trichloracetylbromides. H. Gal[1])

[1]) Compt. rend. Bd. 76. pag. 1019.

stellte das $CCl_3.CO.Br$ dar, indem er in eine Retorte $CCl_3.COOH$ und rothen Phosphor brachte und zu diesem Gemisch allmälig die berechnete Menge Brom zufliessen liess. Gleichmässiger verläuft die Reaction jedenfalls, wenn man die Trichloressigsäure durch Phosphorbromür zersetzt.

In einem Kolben mit aufsteigendem Kühler wurden demnach 150 Gr. reine Trichloressigsäure und und ca. 165 Gr. PBr_3 gebracht, d. i. die nach der Formelgleichung

$$3\ \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2\ PBr_3 = 3\ \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO\,Br \end{matrix} + P_2O_3 + 3\,HBr$$

berechnete Menge.[1])

Die Reaktion beginnt schon in der Kälte. Durch schwaches Erwärmen unterstützt wird sie sehr lebhaft; es entweichen Ströme von Bromwasserstoff und am Boden des Kolbens sammelt sich bald, wie bei der Darstellung des $CCl_3.CO.Cl$ eine weisse Kruste von phosphoriger Säure. Als dieselbe unter Ausscheidung rothen Phosphors sich weiter zu zersetzen begann und die HBr-Entbindung zu gleicher Zeit nachliess, wurde die über dem Bodensatz stehende, wasserhelle Flüssigkeit abdestillirt. — In der gleichen Weise wurden noch zweimal je 150 Gr. Trichloressigsäure durch PBr_3 zersetzt, die Produkte aller drei Darstellungen sodann vereinigt und einer sorgfältigen fraktionirten Destillation unterworfen. Es sammelte sich hierbei der bei Weitem grösste Theil der Flüssigkeit bei 137—140° C. Die bei dieser Temperatur übergegangene Flüssigkeit wurde längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, um allen Bromwasserstoff, den das Bromid in grosser Menge löst, zu vertreiben, und dann mehrere Tage neben Kalk unter dem Exsiccator aufbewahrt. Bei darauf wiederholter Destil-

---

[1]) Bei der Darstellung der Säurebromide aus dem Natriumsalz der Säure und PBr_3 braucht man nur ein Molekül PBr_3:

$$3\ CCl_3.COO.Na + PBr_3 = 3\ CCl_3.CO.Br + Na_3PO_3.$$

Bei der Zersetzung der freien Säure durch PBr_3 geht nur die Hälfte des angewendeten Broms in die Zusammensetzung des Säurebromides über, wie die obige von H. Gal. Annalen d. Chemie Bd. 129. pag. 54 angegebene Formel ausdrückt. Dieselbe ist jedenfalls in folgende zwei zu gleicher Zeit verlaufende Reaktionen zu zerlegen:

1) $3\ CCl_3.CO_2H + PBr_3 = 3\ CCl_3.CO.Br + H_3PO_3$

2) $H_3PO_3 + PBr_3 = P_2O_3 + 3\,HBr.$

lation siedete die ganze Menge constant bei 139.5—140° C. Aus 450 Gr. Trichloressigsäure wurden auf diese Weise 300 Gr., d. i. ca. die Hälfte der theoretischen Menge, reines bei 140° siedendes Trichloracetylbromid erhalten. — H. Gal bestimmte den Siedepunkt des $CCl_3.CO.Br$ zu 143° C. Ich habe jedoch diese Verbindung später noch einmal in grösserer Menge dargestellt und dabei wieder ihren Siedepunkt bei 140° C. beobachtet.[1]) Zwei Verbrennungen des bei 140° übergegangenen Bromides mit CaO gaben folgende Werthe:

I. 0.5358 Gr. Bromid gaben mit CaO geglüht 1.2680 Gr. AgCl + AgBr d. i. = 0.4417 Gr. Cl + Br. = 82.43 % Cl + Br.

II. 0.4840 Gr. gaben mit CaO geglüht 1.1450 Gr. AgCl + AgBr d. i. = 0.3989 Gr. Cl + Br = 82.41 % Cl + Br.

Für die Formel $CCl_3.CO.Br$ berechnen sich 82.34% Cl + Br; das Bromid war demnach vollkommen rein.

Das Trichloracetylbromid besitzt einen unangenehmen, stark stechenden Geruch; an der Luft raucht es sehr stark und zersetzt sich schnell in $CCl_3.CO_2H$ und HBr. Es wurde desshalb bei den Destillationen atmosphärische Feuchtigkeit möglichst abgehalten. In kaltes Wasser gegossen bleibt es kurze Zeit unverändert, zersetzt sich sodann aber plötzlich unter starker Wärmeentwickelung. Das spec. Gewicht des bei 140° siedenden Bromides, in einem ca. 15 Cc. Wasser fassenden Pyknometer bestimmt, betrug bei 15° C. 1.9800 auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen.

2. Einwirkung von Cyansilber auf das Trichloracetylbromid. Bringt man das $CCl_3.CO.Br$ tropfenweise zu überschüssigem Cyansilber, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energische Einwirkung statt. Die Retorte, in welcher der angegebene Versuch gemacht wurde, erhitzte sich sehr stark, es trat Cyangas-Entwickelung ein, das Cyansilber backte zu einem festen Kuchen zusammen und verkohlte theilweise, so dass eine erfolgreiche Umsetzung nicht statt fand. — Gleichmässiger verläuft die Reaktion, wenn man umgekehrt das AgCN allmälig dem Bromide zufügt. — Es wird in diesem Falle starke Wärmeentwickelung und das Zusammenbacken des Cyansilbers gänzlich vermieden. —

[1]) Dem von Gal. dargestellten Bromide waren jedenfalls noch geringe Mengen des zur Darstellung verwendeten PBr_3 (Sdp. 175° C.) beigemengt.

Demgemäss wurden 50 Gr. reines $CCl_3.COBr$ in eine Retorte gebracht und sodann Ag CN in kleinen Mengen durch den Tubulus der Retorte zugefügt. Die ersten Portionen des durch Trocknen und Zerreiben pulverförmigen Cyansilbers wurden fast augenblicklich in gelbes, käsiges Bromsilber verwandelt. Gasentwickelung fand dabei nicht statt. Als die Einwirkung in der Kälte nachliess, wurde die ganze (nach der Gleichung $CCl_3.CO.Br + AgCN = CCl_3.CO.CN + AgBr$) berechnete Menge Ag CN hinzugefügt und die Retorte mit aufrecht gerichtetem Halse im Sandbade längere Zeit erhitzt. Darauf wurde die über dem Ag Br stehende Flüssigkeit abdestillirt. — In derselben Weise wurden noch 100 Gr. reines $CCl_3.CO.Br$ mit Cyansilber behandelt, die Destillate vereinigt und nochmals über Ag CN abdestillirt. Bei der fraktionirten Destillation sammelte sich der grösste Theil der Flüssigkeit bei 120—125° C. an. Wie einige Chlor- und Stickstoff-Bestimmungen ergaben, enthielt diese Fraktion immer noch nicht unbedeutende Mengen des Bromides. Sie wurde in Folge dessen noch mehrere Stunden im Kolben mit aufsteigendem Kühler über Ag CN erhitzt. Bei der hierauf unter möglichst vollständigem Ausschluss atmosphärischer Feuchtigkeit vorgenommenen, oft wiederholten fraktionirten Destillation wurden geringe Mengen bei 110—117°, der grösste Theil des Destillates bei 117—119° und dann wieder eine kleinere Portion bei 119—125° aufgefangen. Die Fraktion 117—119° C. wurde noch kurze Zeit neben Kalk im Exsiccator aufbewahrt und dann sogleich in die zur Analyse bestimmten Kügelchen gefüllt. Die Bestimmungen ergaben folgende Werthe:

I. 0.4203 Gr. wurden mit CaO geglüht und gaben 1.0635 Gr. Ag Cl, d. i. = 0.2630 Gr. Cl = 62.8 % Cl.

II. 0.3790 Gr. Substanz gaben mit Ca O geglüht 0.956 Gr. Ag Cl. d. i. = 0.2365 Gr. Cl = 62.40 % Cl.

III. 0.5642 gaben mit Ca O geglüht 1.4248 Gr. Ag Cl, d. i. = 0.3524 Gr. Cl. = 62.5 % Cl.

IV. 0.419 Gr. Subst. gaben mit Natronkalk geglüht 0.5090 Gr. Platinsalmiak d. i. = 0.0319 Gr. N = 7.61 % N. Der geglühte Platinsalmiak gab 0.2250 Gr.met. Pt. = 0.0318 Gr. N = 7.6 % N.

V. 0.4265 Gr. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht 0.5222 Gr. Platinsalmiak d. i. = 0.0327 Gr. N = 7. 66 % N.

VI. 0.2535 Gr. Substanz gaben mit Cu O und einer vorgelegten

Schicht von Kupferdrehspähnen verbrannt 0.1910 Gr. CO_2 d. i. = 0.0521 Gr. C = 20.55 % C.

Demnach:

	Berechnet für die Formel C Cl$_3$. CO. CN		Gefunden
C_3	36	20. 87 %	20.55
Cl_3	106. 5	61. 74 %	62. 8, 62. 4, 62. 5
N	14	8. 11 %	7. 61, 7. 66
O	16	9. 28 %	— —
		100. 00	

Die Uebereinstimmung der gefundenen und der berechneten Werthe ist allerdings keine vollständige; in Anbetracht des Umstandes aber, dass sich der Körper einerseits nur sehr schwer von dem Trichloracetylbromide trennen lässt und andererseits an der Luft sich sehr schnell zersetzt, kann bei der Entstehungsweise des Körpers kein Zweifel sein, dass die untersuchte Verbindung das Trichloracetylcyanid C Cl$_3$. CO. CN ist.

Das Trichloracetylcyanid hat folgende Eigenschaften: Es ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem, blausäureähnlichem aber stechendem Geruch, die Augen stark zu Thränen reizend; die Flüssigkeit siedet bei 117—118° C; ihr spec. Gewicht, in einem ca. 15 Cc. Wasser fassenden Pyknometer bestimmt, betrug 1.559 bei 15° C. auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. — In Aether ist das Cyanid löslich; mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch und unter starker Wärmeentwickelung in Trichloressigsäure und Blausäure, die durch starke Berlinerblau-Reaktion nachgewiesen wurde. An der Luft zersetzt es sich gleichfalls sehr schnell, in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, blieb es Monate lang unverändert. Mit concentrirter Kalilauge behandelt zersetzt sich das C Cl$_3$. CO. CN langsam; es wird hierbei auch viel Blausäure entwickelt, andererseits konnte deutlich Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden, welches sich auch bei Prüfung mit H Cl und mit Curcuma-Papier zu erkennen gab. — Giesst man einige Tropfen des Cyanides auf ein Uhrgläschen und vertheilt die Flüssigkeit auf der Oberfläche desselben, so scheiden sich sehr bald kleine, weisse, sternförmig gruppirte Krystalle aus und nach kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeitsmenge fest. Diese Umwandlung des Cyanides scheint durch Aufnahme von Wasser bedingt zu sein, da ein Anhauchen der Flüssigkeit im Uhrglase

das Festwerden derselben sichtlich beförderte. — Es wurden Versuche gemacht, die Gewichtszunahme des Cyanides bei der angegebenen Verwandlung in einen weissen, festen Körper zu constatiren, die jedoch keine übereinstimmenden Resultate ergaben, da sich während der Versuche ein Theil des Cyanides verflüchtigte und die entstandenen weissen Krystalle sehr schnell wieder zerflossen. Das hierbei entstehende Oel erstarrte, lange Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt, nicht wieder. Die angegebene Umsetzung des Cyanides in einen festen Körper geht so schnell vor sich, dass schon beim Fraktioniren des Cyanides die Wände der vorgelegten Kölbchen sich mit den Krystallen überzogen. Man muss daher bei möglichst vollständigem Ausschluss der atmosphärischen Feuchtigkeit fraktioniren, um das Cyanid rein zu erhalten.

Da bei der Darstellung des Trichloracetylcyanides aus dem Bromide der Trichloressigsäure ein mehrmaliges Destilliren des $CCl_3.CO.Br$ über $AgCN$ nothwendig war, um alles $CCl_3.CO.Br$ in $CCl_3.CO.CN$ überzuführen, so wendete ich bei einer zweiten Darstellung des letzteren Einwirkung im zugeschmolzenen Rohre an. Mehrere Röhren wurden mit je 15 Gr. reinen $CCl_3.CO.Br$ und überschüssigem $AgCN$ gefüllt, wobei das $CCl_3.CO.Br$ mit, durch Destilliren über Chlorcalcium und metallischem Natrium Alkohol- und Wasser-freiem Aether verdünnt wurde, um die am Anfange, wie erwähnt, heftige Reaktion zu mässigen. Die Umsetzung des $CCl_3.CO.Br$ und des $AgCN$ ging theilweise schon in der Kälte vor sich; zu ihrer Beendigung wurden die Röhren 3—4 Stunden auf ca. 150° C. erhitzt. Der Röhreninhalt wurde sodann mit Aether ausgezogen und der Aether abgedampft. Um den Aether völlig zu vertreiben, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade noch kurze Zeit auf 60—70° erwärmt; sie war ihrem Geruch und ihren Reaktionen nach dem früher erhaltenen Cyanide vollständig identisch. Beim Erkalten fing sie sich indessen zu trüben an und setzte am Boden des Kölbchens eine geringe Menge weisser Krystalle ab. Da durch Zusatz von Wasser die Ausscheidung dieser Krystalle vermehrt wurde, so zersetzte ich einen grösseren Theil der Flüssigkeit durch Wasser, wodurch ich ca. 5—6 Gr. des weissen krystallinischen Körpers erhielt. Derselbe wurde mit kaltem Wasser gewaschen, aus Aether zweimal umkrystallisirt und dann über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Vermuthung, dass der weisse Körper eine dem flüssigen Trichloracetylcyanide isomere Verbindung sei, wurde durch die Analyse bestätigt:

I. 0.5565 gr. Substanz gaben mit CaO geglüht 1.3865 Gr. AgCl. d. i. = 0.3430 Gr. Cl. = 61.6 % Cl.

II. 0.3995 Gr. Subst. gaben mit Natronkalk geglüht H_3N, welches 2.35 Cc. normale Schwefelsäure sättigte, entsprechend 0.0329 Gr. N. d. i. = 8.23 % N.

III. 0.3218 Gr. Subst. wurden mit CuO verbrannt, vor welchem eine längere Schicht von Kupferdrehspähnen lag, und gaben 0.2431 Gr. CO_2 und Spuren Wasser. 0.2431 CO_2 = 0.0663 Gr. C = 20.6 % C.

Demnach

	Berechnet für die Formel $CCl_3.CO.CN$		Gefunden
C_3	36	20.87 %	20.6 %
Cl_3	106.5	61.74 %	61.6 %
N	14	8.11 %	8.23 %
O	16	9.28 %	
		100.00	

Dieses feste Trichloracetylcyanid ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich; es schmilzt bei 140°[1]) und krystallisirt aus einem Gemisch von Alhohol-Aether in grossen, seideglänzenden Tafeln; es löst sich leicht in Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure; mit Kalilauge erwärmt giebt es Ammoniak, mit Wasser längere Zeit gekocht löst es sich allmälig und unter Blausäure-Entwicklung. — Ueber die Krystallform dieses Körpers verdanke ich meinem Freunde cand. philos. Schumacher folgende Angaben: Die Krystalle stellen quadratische Tafeln dar, deren Ecken bisweilen noch durch schief aufgesetzte Flächen abgestumpft sind. Sie sind optisch 2axig, gehören zum rhombischen System und entsprechen den Combinationen oP. ∞ P $\bar{\infty}$. ∞ P $\breve{\infty}$. und oP. ∞ P $\bar{\infty}$. ∞ P $\breve{\infty}$. ∞ P., wenn die ausgedehnteste Fläche als oP. aufgefasst wird. Zwei sehr vollkommene Spaltbarkeiten nach den beiden Pinakoiden ∞ P $\bar{\infty}$ und

[1]) Der bei der Einwirkung von $CCl_3.CO.Cl$ auf AgCN erhaltene weisse Körper von 140° Schmp. ist somit identisch mit dem festen Trichloracetylcyanide; siehe pag. 12 dieser Arbeit.

∞ P $\breve{\infty}$ sprechen sich unter dem Mikroskop durch ein scharf ausgeprägtes, doppeltes System von Spalten aus. Die Prismenflächen liessen keine nähere Bestimmung zu, da sie nicht häufig und stets ganz untergeordnet auftreten. — —

Uebrigens scheint die Bildung dieses festen Trichloracetylcyanides von besonderen Bedingungen abzuhängen; bei weiteren Versuchen, dasselbe in grösserer Menge nach der angegebenen Weise durch Einwirkung von Cyansilber auf Trichloracetylbromid in geschlossenen Röhren darzustellen, erhielt ich nämlich neben flüssigem Cyanide nur Spuren der festen Modification. — — Bei der Behandlung von Trichloracetylbromid mit Cyansilber im Kolben bei gewöhnlichem Druck konnte die Bildung des festen Trichloracetylcyanides gar nicht beobachtet werden. — —

II. Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Trichloracetylcyanid.

Da sich das Trichloracetylcyanid durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge theilweise unter Abspaltung von Blausäure zersetzte, so wurde seine Ueberführung in die Trichlormethylacetonsäure durch Einwirkung concentrirter Salzsäure versucht. — —

1) Einwirkung von concentrirter rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1.2 auf $CCl_3.CO.CN$ bei gewöhnlicher Temperatur. — Zwei c. 30—40 cm. lange Glasröhren wurden mit je 15 gr. reinen $CCl_3.CO.CN$ von 118 ° Sdp. beschickt und dann dem Volumen nach etwa die doppelte Menge concentrirte rauchende Salzsäure von 1.2 spec. Gew. hinzugefügt; darauf wurden die Röhren zugeschmolzen. — Während der ersten Augenblicke findet keine Reaktion statt, aber schon nach wenigen Minuten steigen von der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten kleine Gasbläschen auf und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung kleiner, weisser Kryställchen, die sich am Boden der Röhren ab-

setzten. — Da sich letztere schwach zu erwärmen begannen, so wurden sie in einem Cylinder mit kaltem Wasser gekühlt. Nach Verlauf von ca. 2 Stunden schien die Einwirkung beendet; das Cyanid war vollständig aufgelöst und im untern Theile der Röhren hatte sich eine beträchtliche Schicht der weissen Krystalle gesammelt. Nach Verlauf von zwei Tagen, während welcher der Röhreninhalt von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, eine weitere Einwirkung indessen nicht beobachtet wurde, öffnete ich die Röhren. Es zeigte sich dabei gar kein Druck, und die Vermuthung, dass die während der Reaktion aufsteigenden Gasbläschen Kohlensäure wären, bestätigte sich also nicht; sie waren vielmehr vermuthlich Chlorwasserstoff, der, bei der Reaktion entbunden, von der überstehenden Salzsäure wieder aufgenommen wurde. — Der weisse, krystallinische Körper wurde nun von der überstehenden, wasserhellen, noch stark salzsauren Flüssigkeit durch Filtriren getrennt.

a) Untersuchung der weissen Krystalle. Die Vermuthung, dass der weisse Körper Salmiak sei, bestätigte sich nicht, vielmehr erwies eine kleine Probe denselben als einen in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen, Stickstoff- und Chlor-haltigen organischen Körper. — Die Substanz wurde mit kaltem Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von Alkohol + Aether zweimal umkrystallisirt. Da sie sich beim Erwärmen auf c. 80 ° C., dem Geruche nach zu urtheilen, unter Cyangas-Entwickelung zu zersetzen begann, so wurde sie nur über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analyse des Körpers ergab folgende Werthe:

I. Die Verbrennungen wurden ausgeführt mit Cu O, vor welches eine c. 20 cm. lange Schicht von Kupferdrehspähnen gelegt wurde. 0.3552 gr. Subst. gaben 0.3205 gr. CO_2 d. i. = 0.0874 gr. C = 24.6 % C. und 0.0625 gr. H_2O = 0.0069 gr. H = 1.9 % H.

II. 0.4690 gr. gaben mit CuO verbrannt 0.4209 gr. CO_2 d. i. = 0.1148 gr. C. = 24.5 % C. und 0.801 gr. H_2O = 0.0089 gr. H = 1.93 % H.

III. 0. 1927 gr. Subst. gaben mit CuO verbrannt 0.1733 gr. CO_2 d. i. = 0.04726 gr. C. = 24.5 % C. und 0.0351 gr. H_2O = 0.0039 gr. H. = 2.00 % H.

IV. 0.4412 gr. Subst. mit CaO geglüht gaben 0.8833 gr. Ag Cl d. i. = 0.2185 gr. Cl = 49. 5 % Cl.

V. 0.5690 gr. Substanz gaben mit CaO geglüht 1.1140 gr. AgCl d. i. = 0.2820 gr. Cl. = 49.5 % Cl.

VI. 0.5530 gr. Subst. gaben mit Natronkalk geglüht Ammoniak, welches 2.49 Cc. normale Salpetersäure sättigte; entsp. 0.0348 gr. N. = 6.3 % N.

VII. 0.5220 gr. Subst. gaben mit Natronkalk geglüht Ammoniak, welches 2.35 Cc. normale Salpetersäure sättigte; entsp. 0.0329 gr. N. = 6. 3 % N.

Dividirt man die gefundenen Procent-Werthe durch die Atomgewichte und die Quotienten davon durch 0.457, eine dem kleinsten Quotienten nahe liegende Zahl, so erhält man folgende Verhältnisszahlen:

C = 24.5 : 12 = 2.044 : 0.457 = 4.47 .2 = 8.9
H = 1.9 : 1 = 1.9 : 0.457 = 4.1 .2 = 8.2
Cl = 49.5 : 35.5 = 1.395 : 0.457 = 3.05 .2 = 6.1
N = 6.3 : 14. = 0.450 : 0.457 = 0.98 .2 = 1.96
O = 17.8 : 16. = 1.112 : 0.457 = 2.43 .2 = 4.86

Diese Zahlen führen also ziemlich annähernd zu der Formel $C_9 Cl_6 O_5 H_8 N_2$.

Demnach:

	Berechnet für die Formel $C_9Cl_6O_5H_8N_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_9	108	24.7 %	24.6	24.5	24.5
H_8	8	1.8 %	1.9	1.9	2.0
Cl_6	213	48.8 %	49.5	49.5	—
N_2	28	6.4 %	6.3	6.3	—
O_5	80	18.3 %	—	—	—
	100.00				

Aus der empirischen Formel dieser Verbindung $C_9 Cl_6 O_5 H_8 N_2$ lassen sich vorläufig gar keine Vermuthungen über ihre Entstehungsweise aus dem Trichloracetylcyanide und also auch über ihre Constitution ableiten, welche nur ein eingehendes Studium der Umsetzungen dieses Körpers würde erschliessen können; es geht aus der angegebenen Formel nur soviel hervor, dass bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Trichloracetylcyanid Chlor aus dem letzteren ausgetreten sein muss, und dass die Verbindung weder dem von

Hübner und Buchka erhaltenen Zwischenprodukt $C_6H_5CO.CN$, $C_6H_5.CO.CO.NH_2$, noch dem von Claisen dargestellten Amide $C_6H_5.CO.CO.NH_2$ analog zusammengesetzt sein kann.

Die Verbindung hat folgende Eigenschaften. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich; in Alkohol und Aether, sowie in Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure löslich. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Für sich erhitzt zersetzt sich der Körper schon bei 80—90° C. unter Cyangas-Entbindung. Mit Wasser längere Zeit gekocht löst er sich langsam aber vollständig unter Blausäure-Entwickelung. Beim Erwärmen mit Kalilauge giebt er reichlich Ammoniak. In Kaliumcarbonat löst sich der Körper unter CO_2-Entwickelung, concentrirte Salzsäure scheidet ihn aus dieser Lösung wieder aus. Die Verbindung verhält sich demnach wie eine Säure. — Bei 108—110° schmilzt sie unter Zersetzung zu einer klaren dicken Flüssigkeit, die meist erst nach langem Stehen zu einer anscheinend unkrystallinischen, weissen Masse erstarrt. Diese letztere schmilzt bei 200° C. noch nicht, enthält noch Stickstoff, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und giebt mit Kalilauge erwärmt Ammoniak ab.

b) Untersuchung des Filtrates. Die aus den Röhren von dem eben beschriebenen Körper abfiltrirte Lösung wurde auf dem Wasserbade schwach erwärmt, um die Salzsäure theilweise zu verdunsten. Es schieden sich hierbei noch geringe Mengen des festen Körpers ab; sie wurden von der Lösung abfiltrirt und diese dann mit Alkohol-freiem Aether ausgezogen. Es schieden sich hierbei in der wässerigen Schicht kleine weisse, in reinem Wasser leicht lösliche Krystalle aus, die sich als Chlorammonium erwiesen. Beim Abdestilliren des ätherischen Auszuges blieb eine dickflüssige Lösung zurück, welche, über Schwefelsäure aufbewahrt, nach einigen Tagen eine grosse Menge eines in schönen seideglänzenden Krystallen sich ausscheidenden, stickstoffhaltigen Körpers absetzte. — Derselbe zeigte in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem soeben beschriebenen, scheint aber doch nicht mit demselben identisch zu sein. — Er schmilzt bei c. 125° C., ist in lauem Wasser löslich (der erste Körper löst sich erst bei anhaltendem Kochen mit H_2O) und krystallisirt auch aus Alkohol ganz anders, als jenes zuerst erhaltene Produkt.

Die von diesen Krystallen abfiltrirte Lösung reagirte stark sauer, enthielt keinen Stickstoff mehr und erstarrte nach einigen Tagen vollständig zu einer weissen, strahligen Krystallmasse. Ich erhielt jedoch von dieser leicht zerfliesslichen Säure nur so geringe Mengen, dass eine nähere Untersuchung unmöglich war. — Es steht somit fest, dass bei Einwirkung concentrirter Salzsäure von 1.2 spec. Gew. auf Trichloracetylcyanid neben sehr geringen Mengen Chlorammonium und einer zerfliesslichen Säure ausschliesslich weisse, krystallinische, stickstoffhaltige Produkte gebildet werden.

2) Einwirkung von Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 auf das Trichloracetylcyanid. Da ich vermuthete, dass der Grund dieses Resultates an der zu starken Concentration der Salzsäure liege, so wurden weitere Versuche mit verdünnterer H Cl gemacht. Es wurde Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 genommen und im Uebrigen genau, wie bei dem vorigen Versuche verfahren. Die Reaktion verläuft in diesem Falle bei Weitem energischer; die Röhren, in welche das Cyanid mit etwa der $2^1/_2$—3fachen Menge Salzsäure eingeschlossen wurde, erhitzten sich sehr stark, so dass schon beim Zuschmelzen stark gekühlt werden musste. Die auch bei den ersten Versuchen aufgetretene Gasentwickelung an der Berührungsschicht des Cyanides und der Salzsäure verbunden mit der Ausscheidung weisser Krystalle war hier bedeutend lebhafter, und nach c. 15 Minuten schien die Auflösungdes Cyanides beendet. Die Röhren, welche bis dahin in kaltem Wasser gestanden hatten, wurden noch einige Zeit lang tüchtig durchgeschüttelt und dann geöffnet; es entwichen nicht ganz unbedeutende Mengen Kohlensäure. Der weisse krystallinische Körper bestand zum Theil aus dem beim vorigen Versuch beschriebenen, bei 110° schmelzenden Produkt, zum geringeren Theile aus Chlorammonium. Die Röhren wurden wieder zugeschmolzen und dann 5—6 Stunden auf 50—60° erwärmt. Es war bei dieser Temperatur völlige Lösung der weissen Krystalle eingetreten. Beim langsamen Erkalten der Röhren schied sich eine grosse Schicht weisser Krystalle in den federartigen Gruppirungen des Chlorammoniums aus. Beim Oeffnen der Röhren entwich wieder Kohlensäure. Die weissen Krystalle waren reines Chlorammonium. Sie wurden abfiltrirt, das Filtrat mit Aether ausgezogen und dieser dann abdestillirt. Es blieb eine stark saure Lösung zurück, die nach längerem, ganz schwachem Erwärmen

auf dem Wasserbade noch geringe Mengen stickstoffhaltiger Produkte ausschied. Nach dem Abfiltriren derselben wurde die Lösung über Schwefelsäure gestellt und erstarrte daselbst nach kurzer Zeit vollständig.

Die Entbindung von Kohlensäure während der Reaktion liess vermuthen, dass das Cyanid bei der Einwirkung der Salzsäure theilweise wenigstens unter CN-Abspaltung zersetzt worden sei. Damit übereinstimmend zeigte auch die erhaltene Krystallmasse ganz das Verhalten einer Mischung zweier Säuren. Das Gemenge schmolz bei ca. 60—70° und war in Wasser vollständig und leicht löslich; an der Luft zerfloss es theilweise. Nach langem Stehen über Schwefelsäure wurde das Gemenge geschmolzen und einige Kügelchen zur Analyse mit der geschmolzenen Masse gefüllt.

Zwei mit Säuremengen zweier verschiedener Darstellungen gemachte Chlor-Bestimmungen gaben folgende Resultate:

I. 0.4015 Gr. mit Ca O verbrannte Substanz gaben 0.9378 Gr. Ag Cl d. i. = 0.2320 Gr. Cl = 57.7 % Cl.

II. 0.3894 Gr. mit Ca O verbrannte Substanz gaben 0.940 Gr. Ag Cl = 0.2325 Gr. Cl = 59.4 % Cl.

Für Trichloressigsäure berechnen sich 65.1 % Cl für die gesuchte Säure $CCl_3.CO.CO_2H$ 55.6 % Cl. Die gefundenen Werthe würden also für ein Gemisch der beiden Säuren sprechen, zum grösseren Theile aus der neuen Säure bestehend. Bei einem Versuche das Gemisch zu destilliren, trat CO- und CO_2-Entwickelung auf, bei 190—200° ging Trichloressigsäure über, dann blieb ein bei noch stärkerem Erhitzen verkohlender Rückstand im Kolben.

Ein Theil des Gemisches wurde durch kohlensaures Baryum zersetzt; ich erhielt beim Abdampfen der noch etwas freie Säure enthaltenden Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein in kleinen Schüppchen krystallisirendes (wie das trichloressigsaure Baryum) Salz und einen dicken Syrup, der über Schwefelsäure allmälig vollkommen fest wurde. Die beiden Salze liessen sich indessen nicht trennen. Zwei Baryum-Bestimmungen des trockenen Salz-Gemenges gaben gleichfalls Zahlen, welche zwischen den für trichloressigsaures Baryum und den für das Baryumsalz der gesuchten Säure berechneten Werthen liegen.

Ich habe die Versuche, das Trichloracetylcyanid durch Salzsäure in die entsprechende Ketonsäure überzuführen, noch mehr-

fach mit geringen Abänderungen der Bedingungen wiederholt, ohne indessen zu wesentlich anderen Resultaten zu gelangen. Bei Einwirkung von sehr concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.18—1.2) und Vermeidung von Erwärmung wird das Cyanid zum grössten Theile in stickstoffhaltige Produkte übergeführt; bei Anwendung verdünnterer Salzsäure (spec. Gew. 1.12—1.14) und von Wärme wird ein Theil des Cyanides in Blausäure und Trichloressigsäure gespalten, welch' letztere von einer bei der Reaktion zugleich entstehenden neuen Säure ohne Weiteres nicht zu trennen ist. — Als diejenige Concentration der Salzsäure, bei welcher die genannten Uebelstände möglichst vermieden werden, habe ich die dem spec. Gewicht 1.16 entsprechende gefunden. Man erhält bei der Behandlung des Cyanides mit Salzsäure von dieser Concentration und möglichst schwachem (40—50° C.), aber längere Zeit fortgesetztem Erwärmen nur geringe Mengen jener stickstoffhaltigen Produkte, es wird bei der Operation nur wenig CO_2 entbunden und im ätherischen Auszuge bleibt ein Säure-Gemisch, zum kleineren Theile aus Trichloressigsäure, zum grösseren aus einer anderen Säure bestehend.

Wie schon erwähnt konnten diese beiden Säuren weder durch Destillation noch als Baryumsalze von einander getrennt werden. Dagegen gelang ihre Trennung leicht durch die verschiedene Löslichkeit der Natriumsalze in Wasser.

Es wurde reines kohlensaures Natrium zu dem Gemisch der Säuren hinzugefügt bis fast zur Neutralisation, so dass die Lösung noch schwach sauer war; nach längerem Stehen über der Luftpumpe schieden sich zuerst zierliche Gruppirungen kleiner prismatischer Kryställchen aus, während später grosse Tafeln auskrystallisirten. Die letzteren erwiesen sich als trichloressigsaures Natrium. Die ersteren wurden nochmals aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Eine Verbrennung des trockenen Salzes mit Kalk ergab 42.4 % Chlor, welcher Werth mit dem für das Natriumsalz der neuen Säure + 2 Moleküle Krystallwasser berechneten $CCl_3.CO.CO_2Na + 2H_2O = 42.6$ % Cl sehr annähernd übereinstimmt.

Das Salz wurde nun durch Schwefelsäure zersetzt, das Produkt mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdampft. Es wurde dadurch im Rückstande eine in zierlichen Prismen krystalli-

sirende, in Wasser leicht lösliche Säure erhalten; dieselbe zerfliesst an der Luft nicht, verdunstet aber langsam über Schwefelsäure und hat ihren Schmelzpunkt bei 89—90° C. — Mit der Analyse dieser Säure bin ich augenblicklich noch beschäftigt, und hoffe ich, binnen Kurzem Ausführliches über dieselbe mittheilen zu können.

II. Theil: Versuche zur Synthese des Radical's der Trichloressigsäure.

$$\left.\begin{matrix} C_2\,Cl_3\,O \\ C_2\,Cl_3\,O \end{matrix}\right\}$$

Historisches.

Das Bestreben, die organischen Säureradicale, wie das Acetyl, Benzoyl etc. für sich darzustellen, so wie die Alkoholradicale, ist schon älteren Datums und die Synthese dieser Verbindungen schon wiederholt versucht worden. So will Chiozza[1]) durch Behandlung von Cumylkalium mit Cumylchlorür ein Dicumyl, A. Freund[2]) durch Einwirkung von Natrium auf Butyrylchlorid ein Dibutyryl erhalten haben. Die Synthese der genannten beiden Verbindungen ist indessen nicht wiederholt worden und daher wenig über ihre Eigenschaften und ihr Verhalten bekannt. Eine ganze Reihe von Untersuchungen, von welchen ich die von L. Olewinsky,[3]) E. Lippmann,[4]) P. Alexeyeff,[5]) G. Brigel,[6]) und A. Jena[7]) anführe, hat die Synthese des Dibenzoyles zum Zweck.

Die Angaben über die Resultate dieser Untersuchungen sind sehr widersprechende; es sollen nicht weniger als drei ihren Eigenschaften nach verschiedene Körper von der Zusammensetzung $C_{14}\,H_{10}\,O_2$ synthetisch dargestellt worden sein, von Olewinsky, Brigel

---

[1]) Annalen d. Chemie Bd. 84, pag. 102.

[2]) Annalen d. Chemie Bd. 118, pag. 33.

[3]) Jahresbericht f. Chemie 1861, pag. 401. Zeitschrift f. Chemie und Pharm. 1861, pag. 625.

[4]) Erdm. Journ. f. Chemie Bd. 91, pag. 43.

[5]) Annalen d. Chemie Bd. 129, pag. 347.

[6]) Annalen d. Chemie Bd. 135, pag. 171.

[7]) Annalen d. Chemie Bd. 155, pag. 104.

und Alexeyeff. Mit dem Benzil von Laurent ist keiner von ihnen identisch, so dass also vier isomere Körper von der Formel $C_{14} H_{10} O_2$ existirten, denen sich als fünfter noch eine von Ettling und Stenhouse[1]) bei der Destillation des benzoësauren Kupfers erhaltene Verbindung anreihen würde, welche ebenfalls die Zusammensetzung $C_{14} H_{10} O_2$ hat, ohne mit dem Benzil identisch zu sein.

In der neuesten Zeit sind die Versuche zur Synthese des Dibenzoyles nicht wiederholt worden, dagegen liegen einige Versuche von Wislicenus und Ponomareff[2]) und von Tomasi und Quesneville[3]) vor, welche die Isolirung des Acetyls zum Zwecke hatten. Dieselben sind noch weniger wie die zur Synthese des Dibenzoyles geeignet, die Zweifel an der Existenz der isolirten Säureradicale zu heben; sie zeigen zum Mindesten, dass die Darstellung dieser Verbindungen jedenfalls mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sein wird.

Trotz dieser geringen Aussicht auf günstige Resultate habe ich, da ich gerade grössere Mengen Trichloracetylchlorid und Trichloracetylbromid dargestellt hatte und zufolge den in der Einleitung angestellten Betrachtungen, einige Versuche gemacht, das Radical der Trichloressigsäure $\left.\begin{matrix} C\,Cl_3.CO \\ C\,Cl_3.CO \end{matrix}\right\}$ zu isoliren. Dieselben sind gleichfalls ohne positive Resultate geblieben, indessen darf eine dabei aufgetretene Reaktion, die viel Analogie mit einem von A. Freund angestellten Versuche, den ich bald erwähnen werde, zeigt, vielleicht doch einiges Interesse in Anspruch nehmen.

Eigene Untersuchungen.

Die Versuche, welche ich zur Synthese der Verbindung $\left.\begin{matrix} C\,Cl_3.CO \\ C\,Cl_3.CO \end{matrix}\right\}$ anstellte, bestanden in der Einwirkung von Silberstaub auf das $C\,Cl_3.CO.Cl$ und das $C\,Cl_3.CO.Br$.

Einwirkung von Silberstaub auf das Trichloracetylchlorid. Das staubförmige Ag wurde dargestellt durch Reduktion reinen, frisch gefällten Chlorsilbers vermittelst reinem Zink. Das überschüssige Zink wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefel-

[1]) Annalen d. Chemie Bd. 53. pag. 77.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1871. pag. 522.
[3]) eben d. 1873. pag. 199.

säure gelöst, das Silber durch Decantiren gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

Da das Silber weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei längerem Kochen mit Trichloracetylchlorid auf das letztere einwirkte, so wurden zwei Röhren mit je 20 Gr. reinen $CCl_3.CO.Cl$ von 118° Sdp. und überschüssigem staubförmigem Silber beschickt; als Lösungsmittel wurde reiner Aether, dem Gewichte nach kaum halb so viel als $CCl_3.CO.Cl$, hinzugefügt. Die Röhren wurden zugeschmolzen und, da sich nach mehrstündigem Erhitzen derselben keine Bildung von Chlorsilber erkennen liess, mehrere Tage hindurch ununterbrochen auf 180—210° erhitzt. Beim Oeffnen der ersten Röhre zeigte sich ein sehr starker Druck und es entwichen grosse Mengen eines smaragdgrün brennenden Gases, während die Flüssigkeit im Rohre zu sieden begann. Das letztere wurde nun schnell stark gekühlt, durch einen weiten Schlauch mit einem langen Kühler und dieser mit mehreren stark gekühlten U-förmigen Röhren verbunden. Alsdann wurde der Röhreninhalt durch schwaches Erwärmen abdestillirt. Die nächste Röhre wurde vor dem Oeffnen (durch Aufblasen der Spitze) stark gekühlt, dann sogleich durch einen Schlauch mit dem Kühler und seinen Vorlagen verbunden und gleichfalls abdestillirt. Es gingen, während die Röhren auf kaum 20—25° im Wasserbade erwärmt wurden, grosse Mengen eines Gases über, das sich in den kalten Vorlagen zu einer wasserhellen, leicht beweglichen, ätherartig riechenden, bei gewöhnlicher Temperatur siedenden, mit grüner Flamme brennenden Flüssigkeit verdichtete, demnach alle Eigenschaften des Aethylchlorids zeigte (Sdp. 13° C). Die Analyse bestätigte die Vermuthung:

Die Kügelchen, in denen die Substanz gewogen wurde, hatten an beiden Seiten Capillarröhren; sie wurden gefüllt, indem die eine Capillare in die in einer Kältemischung stehende Flüssigkeit getaucht und die letztere durch Saugen an der anderen Capillare in das gekühlte Kügelchen gehoben wurde; das obere Ende wurde dann schnell zugeschmolzen, das zugeschmolzene Ende und das Kügelchen in die Kältemischung getaucht und darauf das andere Ende zugeschmolzen.

1) 0.2858 gr. Subst. wurden nach Carius mit reiner concentrirter Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen

Rohre c. 6 Stunden auf 150 ° C. erhitzt und gaben 0.6346 gr. AgCl, d. i. = 0.1570 gr. Cl = 54.93 % Cl.

2) 0.2430 gr. Subst. wurden mit CuO verbrannt und gaben 0.3333 gr. CO_2 d. i. = 0.909 gr. C = 37.4 % C. und 0.1753 gr. H_2O = 0.0194 gr. H = 7.98 % H. —

Die Verbrennung wurde ausgeführt in einer sehr langen an beiden Seiten offenen Verbrennungsröhre; die hintere Oeffnung derselben wurde durch einen Kork verschlossen, durch dessen Bohrung eine ausserhalb der Röhre in eine Spitze ausgezogene Glasröhre c. 2 cm. in das Verbrennungsrohr hineinreichte. Drei Viertheile der Röhre wurden mit CuO und davorliegenden Kupferdrehspähnen gefüllt, während das hintere Viertel frei blieb. Nachdem alsdann die ganze Schicht CuO und Cu in heftiges Glühen versetzt war, wurde das Kügelchen mit der Substanz in den hinteren, möglichst kalt gehaltenen Theil des Verbrennungsrohres eingeschoben, die Röhre durch den Kork geschlossen, und die Capillare des Kügelchens durch die ins Verbrennungsrohr hineinragende Glasröhre zerbrochen. Die Entwickelung war im ersten Augenblick etwas stürmisch, verlief aber dann ganz normal. —

Demnach:

Für $C_2H_5.Cl$ Berechnet			Gefunden
C_2	24	37.20 %	37. 4 %
H_5	5	7.75 %	7.98 %
Cl	35.5	55.03 %	54.93 %

Der übrige flüssige Inhalt der Röhren ging bei bedeutend höherer Temperatur über. Bei der wiederholten Destillation konnte ein Antheil bei 90—160 ° siedend, ein zweiter bei 163—165 ° C. regelmässig siedender, endlich ein dritter bei 165—200 ° übergehender Antheil getrennt werden. — Der bei 163—165 ° siedende Theil wurde in Wasser gegossen, um etwa noch vorhandenes $CCl_3.CO.Cl$ zu entfernen; er stellte ein in Wasser unlösliches, farbloses, angenehm riechendes Oel dar, das mit Kalilauge gekocht Chloroform entwickelte. Durch Chlorcalcium getrocknet und der Analyse unterworfen, gab er folgende Werthe:

1) 0.3345 gr. Subst. mit CaO geglüht gaben 0.7445 gr. AgCl d. i. = 0.1841 gr. Cl = 55.03 % Cl.

2) 0.4232 gr. Subst. wurden mit CuO und vorgelegten Kupferdrehspähnen verbrannt und gaben 0.3850 CO_2 d. i. = 0.1050 C = 24.81 % C und 0.1046 gr. H_2O = 0.01142 gr. H = 2.74 % H.

Diese Zahlen stimmen sehr annähernd mit denjenigen überein, welche sich für die Zusammensetzung des Trichloressigsäureäthyläthers berechnen, nämlich:

Für die Formel $\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$

	Berechnet		Gefunden
C_4	48	25.06 %	24.81 %
H_5	5	2.61 %	2.74 %
Cl_3	106.5	55.61 %	55.03 %
O_2	32	16.72 %	
	100.00		

Da auch die Eigenschaften der Flüssigkeit mit denen des Trichloressigäthers (Sdp. 164°) übereinstimmen, so ist kein Zweifel, dass diese Verbindung vorlag. —

Die höher und niedriger als der Trichloressigäther siedenden Antheile des Destillates, also die Fraktionen 90—160° und 165—200° C, wurden nicht weiter untersucht, da sie in zu geringer Menge entstanden waren und keinen constanten Siedepunkt ergaben. Die Fraktion 90—160° stellte ein farbloses, unangenehm riechendes, in Wasser schwer lösliches Oel dar.

Was die Bildungsweise des Aethylchlorides und des Trichloressigsäureäthers betrifft, so glaubte ich anfangs, dass dieselbe einfach nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO.Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = C_2H_5.Cl + \begin{matrix} CCl_3 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{matrix}$$

erfolgt sei, also ohne Mitwirkung des Silbers. — Einige Thatsachen indessen scheinen mir gegen diese Umsetzungsgleichung zu sprechen: Erstens war bei den Versuchen ein beträchtlicher Theil des angewandten Silberstaubes in Chlorsilber verwandelt worden, das Silber war also jedenfalls mit in Reaktion getreten, und zweitens habe ich bei den Versuchen zur Darstellung des Trichloracetylcyanides neben AgCN wiederholt Trichloracetylchlorid und Aether[1]) tagelang im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C. und

[1]) Und ebenso $CCl_3.CO.Br$. u. Aether.

höher erhitzt, ohne dass dabei jemals eine Spur Aethylchlorid entstanden wäre;[1]) es konnten vielmehr nach dem Oeffnen der Röhren zuerst der Aether, dann das Chlorid unverändert abdestillirt werden. — Es ergiebt sich aus diesen Thatsachen, dass das Entstehen des Aethylchlorides und des Trichloressigsäureäthers aus dem Trichloracetylchloride und dem Aethyläther durch die Mitwirkung des Silberstaubes bedingt war. Ich wurde in dieser Ansicht noch bestärkt, als ich bei einer genauen Durchsicht der Literatur eine Mittheilung von A. Freund[2]) fand, welcher bei der Darstellung des Dibutyryls eine ganz analoge Umsetzung beschreibt. A. Freund versuchte nämlich die Darstellung des Dibutyryls durch Einwirkung von fein granulirtem Zink auf Chlorbutyryl und wandte zur Minderung der anfangs sehr heftigen Reaktion Aether an. Er giebt an, dass Chlorbutyryl und Aether selbst zum Sieden erhitzt nicht auf einander einwirken. — Als Reaktionsprodukte von Zink, Aether und Butyrylchlorid erhielt Freund Aethylchlorid, Buttersäureäther und einen dritten Körper, dessen Analyse annähernd die Werthe des Dibutyryls[3]) ergab. — Er schliesst hieraus, dass das Zink auf ein Gemenge von Chlorbutyryl und Aether in folgender Weise einwirke:

$$4\left\{\begin{matrix}C_4H_7O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,Zn =$$

$$2\left\{\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\,Zn\,Cl.$$

Buttersäureäther Dibutyryl Aethylchlorid

Es scheint mir demnach sehr wahrscheinlich, dass auch bei der Umsetzung des Trichloracetylchlorides und des Aethers die Mitwirkung des Silberstaubes nach der folgenden Formelgleichung stattgefunden habe:

$$4\left\{\begin{matrix}C_2Cl_3O\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,Ag =$$

$$2\left\{\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}C_2Cl_3O\\C_2Cl_3O\end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\,AgCl.$$

[1]) pag. 12 und 17 dieser Arbeit.

[2]) Annalen der Chemie Bd. 118 pag. 40.

[3]) Wie pag. 26 d. Arb. erwähnt wurde, hat A. Freund diesen Körper auch durch Einwirkung von Natrium auf Chlorbutyryl dargestellt.

Den Körper von der Formel $\left.\begin{matrix} C_2\,Cl_3\,O \\ C_2\,Cl_3\,O \end{matrix}\right\}$ habe ich nun allerdings nicht erhalten; es liegt indessen nach der genannten Auffassung der Reaktion zwischen Trichloracetylchlorid, Silberstaub und Aether die Annahme, dass in den Fraktionen 90—160° C., resp. 165—200° C. des aus dieser Reaktion resultirenden Destillates ein Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C\,Cl_3.CO \\ C\,Cl_3.CO \end{matrix}\right\}$ oder Zersetzungsprodukte desselben enthalten gewesen, wohl nicht allzufern. Jedenfalls ist Aussicht vorhanden, dass die Darstellung dieser Verbindung bei erneuten, mit grösseren Mengen wiederholten Versuchen nach der angegebenen Reaktion gelingen werde. — Ich gedenke die Versuche in dieser Richtung wieder aufzunehmen, sobald Zeit und Umstände es mir erlauben werden. — — —

Bei tagelangem Erhitzen von Trichloracetylchlorid und Silberstaub und ebenso von Trichloracetylbromid und Silberstaub im zugeschmolzenen Rohre ohne Zusatz von Aether fand nur eine sehr geringe Einwirkung statt. —

Ebenso blieben Versuche, das Jodid der Trichloressigsäure (welches nach H. Gal, Compt. rend. Bd. 76, pag. 1019, durch Behandlung von $CCl_3.CO_2H$ mit PJ_3 nur in äusserst geringer Menge entsteht) durch Einwirkung von Jodkalium oder Jodaluminium auf Trichloracetylchlorid darzustellen, ohne Erfolg.

Lebenslauf.

Ich, Paul Hofferichter, freireligiös, Sohn des Kaufmanns Theodor Hofferichter in Breslau und seiner Ehefrau Rosa, geb. Reder, wurde am 11. April 1857 in Breslau geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in den Vorschulklassen des hiesigen Gymnasiums zu St. Maria-Magdalena. Ostern 1867 trat ich in die Sexta der hiesigen Realschule am Zwinger unter dem Direktorat des Herrn Dr. Kletke und verliess diese Anstalt Ostern 1874 mit dem Zeugniss der Reife. Durch den anregenden Unterricht meines hochgeehrten Lehrers, des Herrn Oberlehrer Dr. Stenzel, von dem Wunsche erfüllt, Naturwissenschaften, insbesondere Chemie zu studiren, wurde ich hierauf zu Anfang des Sommersemesters 1874 an hiesiger Universität durch den damaligen Rektor, Professor Dr. Schulze, immatrikulirt.

Während der acht Semester meines Studiums habe ich die Vorlesungen der Herren Professoren Dilthey, Dorn, Elvenich, Hirt, v. Lasaulx, Löwig, Meyer, Poleck, v. Richter, Römer und Schröter gehört. Praktisch arbeitete ich ein Semester im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Poleck, fünf Semester in demjenigen des Herrn Geheimrath Löwig, sowie mehrere Semester in dem mineralogischen Museum des Herrn Geheimrath Römer.

Allen genannten Herren, besonders aber den Herren Professoren Löwig, Poleck, v. Richter und Römer, welchen ich wesentliche Förderung meiner wissenschaftlichen Bestrebungen verdanke, spreche ich hierdurch meinen ehrerbietigsten Dank aus.

Breslau, den 5. Juni 1878.

Thesen.

1) Die Isomerie-Verhältnisse der ungesättigten Verbindungen führen zu einer Modification der jetzigen Vorstellung über die Bindung der Kohlenstoff-Atome.
2) Das Benzol-Chema von Kekulé bietet eine vollständige Formulirung aller Isomerien der Benzol-Derivate.
3) Granit und Gneiss sind bezüglich ihrer Genesis wesentlich von einander unterschieden.
4) Die Aufstellung der Begriffe Thier-, Pflanzen- und Mineralreich ist zu verwerfen und dafür die logische Eintheilung in eine organische und eine anorganische Welt festzuhalten.